

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-191304

(P2000-191304A)

(43)公開日 平成12年7月11日(2000.7.11)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 0 1 B 3/32

C 0 1 B 3/32

A 4 G 0 4 0

H 0 1 M 8/06

H 0 1 M 8/06

A 5 H 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平10-368661

(22)出願日 平成10年12月25日(1998.12.25)

(71)出願人 000000099

石川島播磨重工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72)発明者 駒木 秀明

東京都千代田区大手町二丁目2番1号 石

川島播磨重工業株式会社本社内

(72)発明者 村上 一志

東京都江東区豊洲2丁目1番1号 石川島

播磨重工業株式会社東京第一工場内

(74)代理人 100097515

弁理士 堀田 実 (外1名)

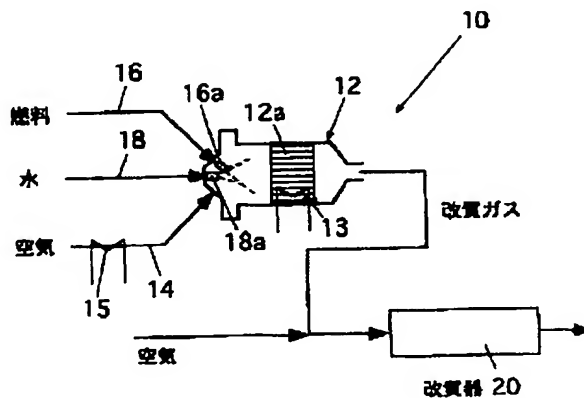
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液体燃料蒸発器とこれを用いた燃料電池用改質器

(57)【要約】

【課題】 自動車用として要望される短時間で起動可能な蒸発器とこれを用いた燃料電池用改質器を提供する。

【解決手段】 内部に通気性燃焼触媒12aを充填した触媒燃焼器12と、触媒燃焼器に空気を供給する空気供給ライン14と、燃焼触媒より上流側に液体燃料を噴霧する燃料噴霧器16aとを備え、燃焼触媒の温度が低下しない範囲で空気と燃料をほぼ理論混合比で供給して触媒燃焼を開始させ、次いで過剰に液体燃料を供給してこれを蒸発させる。水蒸気改質に必要な水を燃焼触媒より上流側に噴霧する水噴霧器18aを更に備え、触媒燃焼開始後に水を噴霧してこれを蒸発させて水蒸気を含む改質原料ガスを生成する。



水、燃料噴霧機使用

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 内部に通気性燃焼触媒（12a）を充填した触媒燃焼器（12）と、該触媒燃焼器に空気を供給する空気供給ライン（14）と、前記燃焼触媒より上流側に液体燃料を噴霧する燃料噴霧器（16a）とを備え、燃焼触媒の温度が低下しない範囲で空気と燃料をほぼ理論混合比で供給して触媒燃焼を開始させ、次いで過剰に液体燃料を供給してこれを蒸発させる、ことを特徴とする液体燃料蒸発器。

【請求項 2】 水蒸気改質に必要な水を前記燃焼触媒より上流側に噴霧する水噴霧器（18a）を更に備え、触媒燃焼開始後に水を噴霧してこれを蒸発させて水蒸気を含む改質用原料ガスを生成する、ことを特徴とする請求項 1 に記載の液体燃料蒸発器。

【請求項 3】 前記燃焼触媒を予熱する触媒予熱ヒータ（13）又は前記空気供給ラインを予熱するライン予熱ヒータ（15）の少なくとも一方を備える、ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の液体燃料蒸発器。

【請求項 4】 前記通気性燃焼触媒（12a）は、ハニカム材又はアルミナ粒子に白金又はパナジウムを担持したものである、ことを特徴とする請求項 1 乃至 3 に記載の液体燃料蒸発器。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 の液体燃料蒸発器とその下流側に設置された改質器（20）とからなり、該改質器は部分酸化触媒が充填され、液体燃料蒸発器で生成した改質用原料ガスに二次空気を混合し部分酸化させ、その発熱で原料ガスを水素を含む改質ガスに改質する改質器である、ことを特徴とする燃料電池用改質器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液体燃料を改質して水素含有ガスにする燃料電池用改質器に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、燃料電池自動車の研究開発が活発に行われており、特に、燃料電池としては作動温度が比較的低い固体高分子型燃料電池（PEFC）が有力であり、燃料としては、補給が容易でインフラ整備の必要性が少ないメタノールが有力視されている。この場合、メタノールを水素に改質する改質器が必須となる。

【0003】メタノールを改質する改質器としては、例えば「メタノール改質器」（特開昭 63-50302 号）が開示されている。この改質器は、中空円筒形の反応管の内部に改質触媒を充填し、外部から燃焼排ガスで加熱し、内部を流れる原料ガスを改質するものである。

【0004】また、高いメタノール転化率を維持しつつ CO の生成を低くできる手段として、例えば、「水素含有ガスの製造方法」（特開平 6-256001 号、特開平 6-279001 号）が開示されている。この方法は、メタノール、酸素、水を加熱した触媒に接触させて反応させるものであり、燃料の一部を酸化させる部分酸

化を利用している。

【0005】更に、CO 濃度が極めて低い水素含有ガスを生成することができる「燃料改質装置」（特開平 8-157201 号）が開示されている。この装置は、図 5 に示すように改質器 2、選択酸化部 4、部分酸化部 6、及び制御装置 8 を備え、選択酸化部 4 で一酸化炭素のみを酸化し、部分酸化部 6 で残存の一酸化炭素を酸化することで、CO 濃度が極めて低い（数 ppm）水素含有ガスを生成し、PEFC への適用を可能にしている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述した従来の改質器には、以下の問題点があった。

（1）特開昭 63-50302 号の「メタノール改質器」及び、特開平 8-157201 号の「燃料改質装置」では、改質器が間接加熱式（例えば、チューブラ型やプレート型）であるため、改質器自体を燃焼排ガス等で予熱するのに、20～30 分の時間を要し、自動車用としては起動時間がかかり過ぎる。

（2）特開平 6-256001 号及び特開平 6-279001 号の「水素含有ガスの製造方法」では、予め触媒層を 100℃以上に予熱する必要がある、この予熱に時間がかかる。

（3）上記従来の改質器には、別個に液体燃料（例えばメタノール）及び水を蒸発させる蒸発器が必要であり、この蒸発器も間接加熱式であるため、その予熱に少なくとも 10 分程度の時間を要する。

【0007】言い換えれば、従来の改質器及びこれに付随する蒸発器は、機器自体の熱容量が大きく、かつ内部熱応力の発生を抑制するために、予熱に 10 分以上の時間がかかり、このため改質器の起動に時間を要し、自動車用として要望される短時間（例えば 1 分以内）の起動が、極めて困難であった。

【0008】本発明はかかる問題点を解決するために創案されたものである。すなわち、本発明の目的は、自動車用として要望される短時間で起動可能な蒸発器とこれを用いた燃料電池用改質器を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、内部に通気性燃焼触媒（12a）を充填した触媒燃焼器（12）と、該触媒燃焼器に空気を供給する空気供給ライン（14）と、前記燃焼触媒より上流側に液体燃料を噴霧する燃料噴霧器（16a）とを備え、燃焼触媒の温度が低下しない範囲で空気と燃料をほぼ理論混合比で供給して触媒燃焼を開始させ、次いで過剰に液体燃料を供給してこれを蒸発させる、ことを特徴とする液体燃料蒸発器が提供される。

【0010】本発明の構成によれば、触媒燃焼器（12）内の通気性燃焼触媒（12a）の温度が低下しない範囲で、空気と燃料をほぼ理論混合比で供給することにより、いわゆる自己着火により供給後直ちに触媒燃焼を

開始させることができる。次いで、過剰に液体燃料を供給することにより触媒燃焼の燃焼熱により過剰分の液体燃料を蒸発させることができる。従って、単に空気と燃料を供給するだけで、自己着火でき、かつ自動車用として要望される短時間（例えば 1 分以内）で液体燃料の蒸発を開始することができる。

【0011】本発明の好ましい実施形態によれば、水蒸気改質に必要な水を前記燃焼触媒より上流側に噴霧する水噴霧器（18a）を更に備え、触媒燃焼開始後に水を噴霧してこれを蒸発させて水蒸気を含む改質用原料ガスを生成する。この構成により、水蒸気改質に必要な水蒸気を生成し、改質器における改質反応を短時間に開始することができる。また、燃料の部分燃焼により水蒸気が発生するので、供給する水量は従来に比べて少なくでき、全体の熱効率を高めることができる。

【0012】また、前記燃焼触媒を予熱する触媒予熱ヒータ（13）又は前記空気供給ラインを予熱するライン予熱ヒータ（15）の少なくとも一方を備えるのがよい。この構成により、触媒燃焼の自己着火がしにくい低温時に、自己着火に適した温度まで、燃焼触媒及び／又はライン温度を予熱でき、低温時の起動特性を改善することができる。

【0013】前記通気性燃焼触媒（12a）は、ハニカム材又はアルミナ粒子に白金又はバナジウムを担持したものである。この構成により、室温から 300℃前後で、自己着火しやすい液体燃料（例えばメタノール）を予熱なしで自己着火及び蒸発させることができる。

【0014】更に本発明によれば、上述した液体燃料蒸発器とその下流側に設置された改質器（20）とからなり、該改質器は部分酸化触媒が充填され、液体燃料蒸発器で生成した改質用原料ガスに二次空気を混合し部分酸化させ、その発熱で原料ガスを水素を含む改質ガスに改質する改質器である、ことを特徴とする燃料電池用改質器が提供される。

【0015】本発明のこの構成によれば、部分酸化改質器（20）で液体燃料蒸発器で生成した改質用原料ガスの一部を部分酸化させ、この酸化で発生した高温ガスにより原料ガスを直接加熱し改質反応により水素を含む改質ガスに改質することができる。また、改質用原料ガスと空気をこの部分酸化改質器に供給することにより、その量に比例した部分酸化と改質を行うことができ、急速な負荷変化に追従させることができる。更に、部分酸化改質器の起動も、燃焼・改質触媒に原料ガスと空気を供給することによる自己発熱で短時間にできる。なお、部分酸化用の空気は二次空気として供給する。触媒の違いで次のように違う反応が起こることを利用している。

燃焼反応 $\text{CH}_3\text{OH} + (3/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

部分酸化反応 $\text{CH}_3\text{OH} + (1/4)\text{O}_2 \rightarrow (1/2)\text{CO}_2 + (1/2)\text{CO} + 2\text{H}_2$

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施形態を図面を参照して説明する。図 1 は、本発明の液体燃料蒸発器とこれを用いた燃料電池用改質器の構成図である。この図に示すように、本発明の液体燃料蒸発器 10 は、内部に通気性燃焼触媒 12a を充填した触媒燃焼器 12 と、触媒燃焼器 12 に空気を供給する空気供給ライン 14 と、燃焼触媒 12a より上流側に液体燃料を噴霧する燃料噴霧器 16a とを備えている。また、液体燃料蒸発器 10 の下流側に改質器 20 が設置されている。なお、この図で 16 は液体燃料ラインである。

【0017】本発明を適用する液体燃料には、低温で容易に触媒燃焼するもの、例えばメタノールを用いる。また、通気性燃焼触媒 12a は、ハニカム材又はアルミナ粒子に白金又はバナジウムを担持したものであり、気体が低圧損で通過することができ、かつ室温から 300℃前後で、自己着火しやすい液体燃料（例えばメタノール）を予熱なしで自己着火及び蒸発できるようになっている。

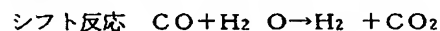
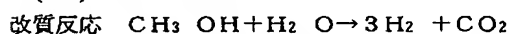
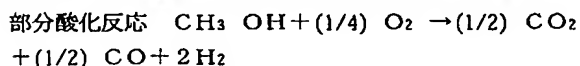
【0018】更に、図 1 の実施形態では、改質器 20 における水蒸気改質に必要な水を燃焼触媒 12a より上流側に噴霧する水噴霧器 18a を更に備えている。また、燃焼触媒 12a を予熱する触媒予熱ヒータ 13 と空気供給ライン 14 を予熱するライン予熱ヒータ 15 がそれぞれ触媒燃焼器 12 と空気供給ライン 14 に設けられている。予熱ヒータ 13、15 は例えば電気ヒータであるのがよい。この構成により、水蒸気改質に必要な水蒸気を生成し、改質器における改質反応を短時間に開始することができる。また、燃料の部分燃焼により水蒸気が発生するので、供給する水量は従来に比べて少なくでき、全体の熱効率を高めることができる。また、触媒燃焼の自己着火がしにくい低温時に、自己着火に適した温度まで、燃焼触媒及び／又はライン温度を予熱でき、低温時の起動特性を改善することができる。

【0019】上述した構成において、触媒燃焼器 12 内の燃焼触媒 12a は、例えば Al_2O_3 （アルミナ）等の粒に Pd 粒子を担持したものであり、熱容量は金属より小さい。この触媒燃焼器 12 に液体メタノール等の燃料と少量の空気、或いは液体メタノールと水と少量の空気を供給すると、触媒燃焼器 12 の中でメタノールと空気中の酸素が式①の反応を起こす。

$2\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$... 式①
この反応は、酸素がなくなるまでメタノールが燃焼する。またこの反応は、発熱反応であるため、触媒燃焼器 12 は急速に温度が上昇し、過剰の液体メタノールは出口でメタノール蒸気となる。また、メタノールと共に水を入れれば、出口でメタノール蒸気と水蒸気の混合した蒸気が得られる。従って、この装置は、水蒸気改質反応を用いた自動車用燃料電池の改質器 20 の前に設けられる蒸発器 10 として起動時間の短縮に有効である。

【0020】図 1 において、改質器 20 は、液体燃料蒸

発器 10 で生成した改質用原料ガスを部分酸化させ、その発熱で原料ガスを水素を含む改質ガスに改質する部分酸化改質器であるのがよい。この構成により、空気を含む予混合ガスの量に比例した部分酸化と改質を行うことができ、自動車等の車両に搭載した場合の急速な負荷変化に追従させることができる。また、空気を含む予混合ガスを単に部分酸化改質器 20 に供給するだけで、燃焼・改質触媒の作用により原料ガスを触媒酸化させ、この自己発熱で短時間に部分酸化改質器 20 の起動ができる。なお、改質器では下記の 3 つの反応が起こる。



【0021】

【実施例】以下、本発明の液体燃料蒸発器の実施例を説明する。図 2 は、本発明の実施例を示す試験装置の構成図である。この図において、図 1 と同一部分には同一の符号を付している。なお、この試験では、液体燃料としてメタノールを使用し、空気の代わりに酸素を使用し

た。また、水噴霧器 18a 及び水の供給ラインは省略した。なお、燃焼触媒 12a としては、円筒形に巻いた波板の片面のみに触媒を担持したものを使用した。

【0022】図 3 は、図 2 の実施例の試験結果の一例を示す図である。この図において、横軸は時間、縦軸は温度と流量であり、図中の曲線が触媒内温度、下部に示す 2 本のステップ状の曲線が燃料流量と酸素流量である。この図から燃料流量と酸素流量の供給開始から、約 1 秒後には、触媒内温度が常温（約 20℃）から約 120℃まで温度上昇しており、自己着火により短時間で起動できることがわかる。

【0023】図 4 は、この試験から得られた着火範囲を示す図である。この図において、横軸はライン温度、縦軸は触媒層温度、図中の●は触媒着火、×は不着火を示している。なお、ここで「不着火」とは、モニタを通して燃焼室出口からアルコールが液体のまま流れる落ちるのが観測された場合であり、「触媒着火」とは、モニタを通して燃焼室出口に火炎が観測された場合、すなわち点火器なしで触媒によって着火した現象をいう。図 4 から、この試験条件の場合に、ライン温度が約 70℃以上あれば、或いは触媒層温度が 100℃以上あれば触媒着火することがわかる。

【0024】なお、本発明は上述した実施形態に限定されず、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々に変更できることは勿論である。

【0025】

【発明の効果】上述したように、本発明の構成によれば、触媒燃焼器 12 内の通気性燃焼触媒 12a の温度が低下しない範囲で、空気と燃料をほぼ理論混合比で供給することにより、いわゆる自己着火により供給後直ちに

触媒燃焼を開始させることができる。次いで、過剰に液体燃料を供給することにより触媒燃焼の燃焼熱により過剰分の液体燃料を蒸発させることができる。従って、単に空気と燃料を供給するだけで、自己着火でき、かつ自動車用として要望される短時間（例えば 1 分以内）で液体燃料の蒸発を開始することができる。

【0026】また、水噴霧器 18a を設ける構成により、水蒸気改質に必要な水蒸気を生成し、改質器における改質反応を短時間に開始することができる。また、燃料の部分燃焼により水蒸気が発生するので、供給する水量は従来に比べて少なくでき、全体の熱効率を高めることができる。更に、触媒予熱ヒータ 13 又はライン予熱ヒータ 15 を設けることにより、触媒燃焼の自己着火がしにくい低温時に、自己着火に適した温度まで、燃焼触媒及び／又はライン温度を予熱でき、低温時の起動特性を改善することができる。

【0027】また、液体燃料蒸発器で生成した改質用原料ガスを部分酸化させ、その発熱で原料ガスを水素を含む改質ガスに改質する部分酸化改質器 20 を備えることにより、改質用原料ガスと空気の量に比例した部分酸化と改質を行うことができ、急速な負荷変化に追従させることができ、かつ部分酸化改質器の起動も、燃焼・改質触媒に原料ガスと空気を供給することによる自己発熱で短時間にできる。

【0028】従って、本発明の液体燃料蒸発器とこれを用いた燃料電池用改質器は、自動車用として要望される短時間（1 分以内）での起動が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の液体燃料蒸発器とこれを用いた燃料電池用改質器の構成図である。

【図 2】本発明の実施例を示す試験装置の構成図である。

【図 3】図 2 の実施例の試験結果を示す図である。

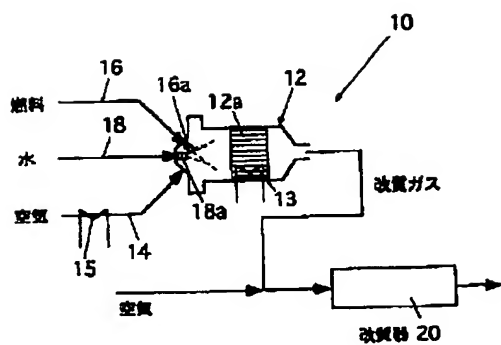
【図 4】着火範囲を示す図である。

【図 5】従来の燃料電池用燃料処理装置の構成図である。

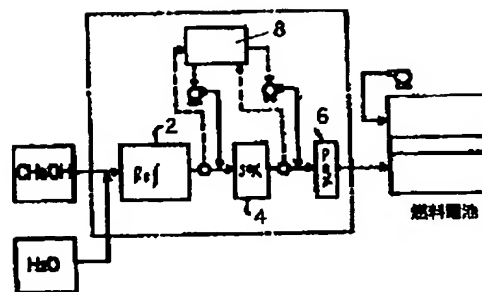
【符号の説明】

- 2 改質器
- 4 選択酸化部
- 6 部分酸化部
- 8 制御装置
- 10 液体燃料蒸発器
- 12 触媒燃焼器
- 12a 通気性燃焼触媒
- 13 触媒予熱ヒータ
- 14 空気供給ライン
- 15 ライン予熱ヒータ
- 16a 燃料噴霧器
- 18a 水噴霧器
- 20 部分酸化改質器

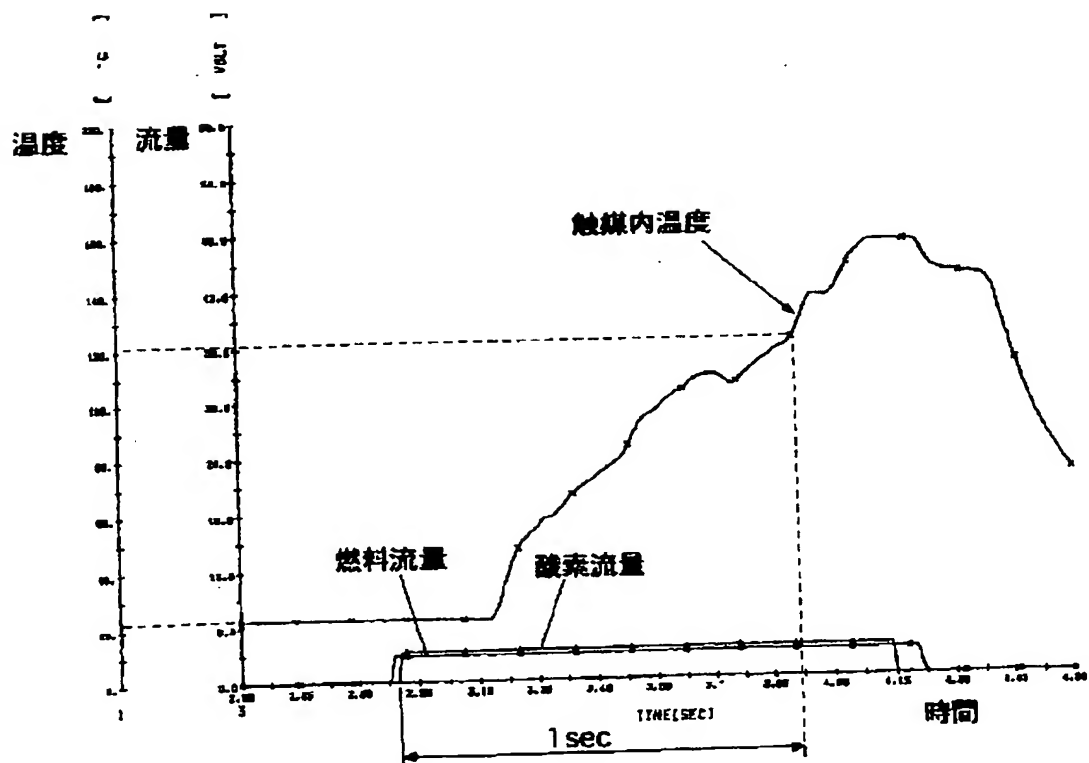
【図1】



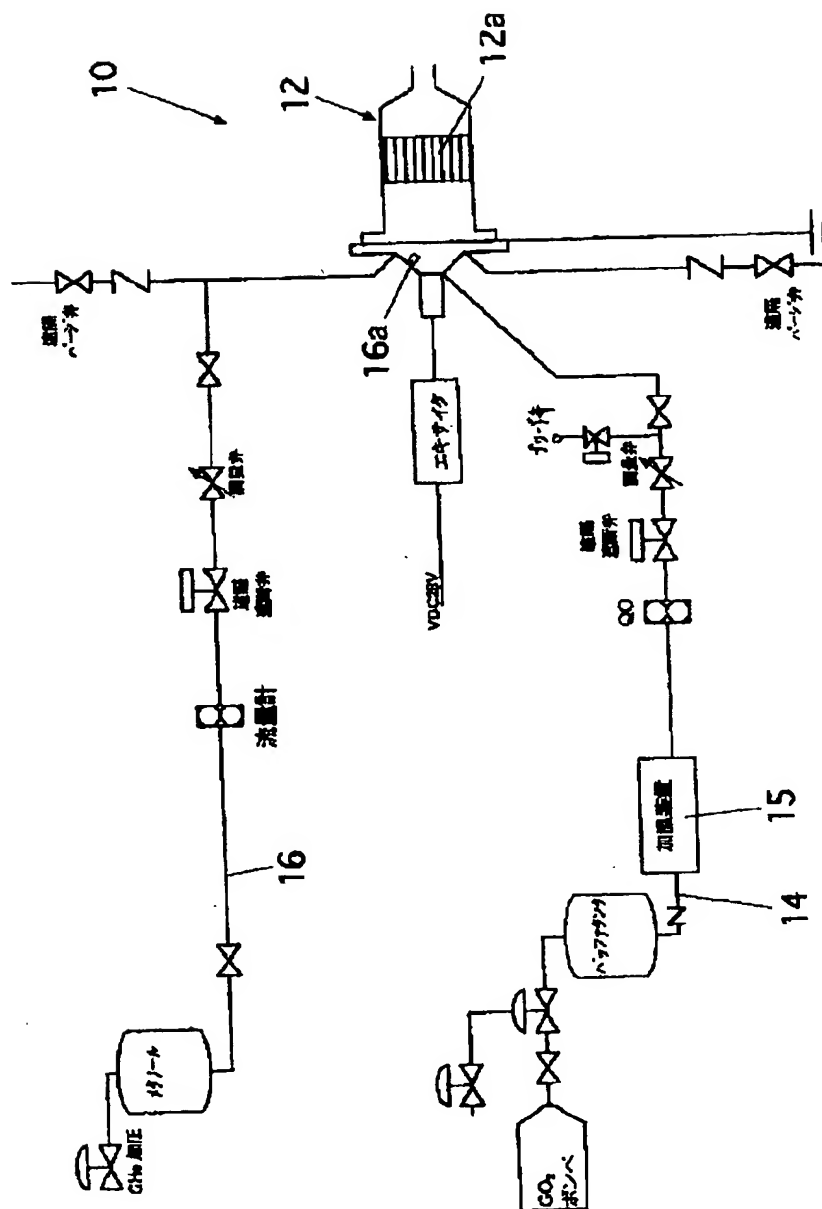
【図5】



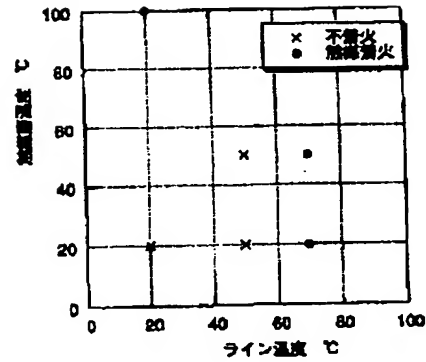
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 渡部 武憲
東京都江東区豊洲3丁目1番15号 石川島
播磨重工業株式会社東ニテクニカルセンタ
ー内

(72)発明者 池田 英人
東京都江東区豊洲3丁目1番15号 石川島
播磨重工業株式会社技術研究所内

(72)発明者 鈴木 弘一
東京都千代田区大手町2丁目2番1号 石
川島播磨重工業株式会社本社内

Fターム(参考) 4G040 EA02 EA06 EB04 EB43 EC03
EC08
5H027 AA06 BA01

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.